

明 細 書

n型熱電変換特性を有する複合酸化物

技術分野

[0001] 本発明は、n型熱電変換材料として優れた性能を有する複合酸化物、該複合酸化物を用いたn型熱電変換材料、及び熱電発電モジュールに関する。

背景技術

[0002] 我が国では、一次供給エネルギーからの有効なエネルギーの得率は30%程度に過ぎず、約70%ものエネルギーを最終的には熱として大気中に廃棄している。また、工場やごみ焼却場などにおいて燃焼により生じる熱も他のエネルギーに変換されることなく大気中に廃棄されている。このように、我々人類は、非常に多くの熱エネルギーを無駄に廃棄しており、化石エネルギーの燃焼等の行為から僅かなエネルギーしか獲得していない。

[0003] エネルギーの得率を向上させるためには、大気中に廃棄されている熱エネルギーを利用できるようにすることが有効である。そのためには熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換する熱電変換が有効な手段である。熱電変換とは、ゼーベック効果を利用したものであり、熱電変換材料の両端で温度差をつけることで電位差を生じさせて発電を行うエネルギー変換法である。この熱電発電では、熱電変換材料の一端を廃熱により生じた高温部に配置し、もう一端を大気中(室温)に配置して、それぞれの両端に導線を接続するだけで電気が得られ、一般の発電に必要なモーターやタービン等の可動装置は全く必要ない。このためコストも安く、燃焼等によるガスの排出も無く、熱電変換材料が劣化するまで継続的に発電を行うことができる。

[0004] このように、熱電発電は今後心配されるエネルギー問題の解決の一端を担う技術として期待されているが、熱電発電を実現するためには、高い熱電変換効率を有し、耐熱性、化学的耐久性等に優れた熱電変換材料を大量に供給することが必要となる。

[0005] これまでに、高温の空气中で優れた熱電変換性能を示す物質として $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 等の CoO_2 系層状酸化物が報告されている(特許第3069701号公報、特開2001-22

3393号公報、特許第3089301号公報、特許第3472814号公報、国際公開WO 03/000605号公報等)。しかしながら、これらの酸化物は、全てp型の熱電特性を有するものであり、ゼーベック係数が正の値を示す材料、即ち、高温側に位置する部分が低電位部となる材料である。

[0006] 熱電変換作用を利用した熱電発電モジュールを組み立てる場合には、p型熱電変換材料の他に、n型熱電発電材料が不可欠である。そこで、毒性が少なく、存在量の多い元素により構成され、耐熱性、化学的耐久性等に優れ、しかも高い熱電変換効率を有するn型熱電変換材料の開発が期待されている。

[0007] これまで、 LaNiO_3 、 La_2NiO_4 等の複合酸化物の一部をBi等の元素で置換した酸化物が、n型熱電変換性能を有することが報告されている(特開2003-282964号公報)。しかしながら、熱電発電の実用化のためには、より優れた熱電変換効率を有するn型熱電変換材料の開発が望まれている。

発明の開示

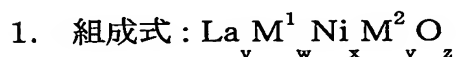
発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の主な目的は、n型熱電変換材料として優れた性能を有する新規な材料を提供することである。

課題を解決するための手段

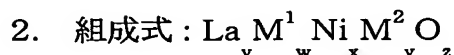
[0009] 本発明者は、上記した課題を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、La、Ni及びOを必須元素として含み、その一部が特定の元素で置換された特定組成の複合酸化物が、負のゼーベック係数を有するものであり、しかも、電気抵抗値が低く、n型熱電変換材料として優れた特性を有することを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

[0010] 即ち、本発明は、下記の複合酸化物、及び該複合酸化物を用いたn型熱電変換材料を提供するものである。



(式中、 M^1 は、Na、K、Sr、Ca、Bi及びNdからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 M^2 は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co及びCuからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。式中の添字は、それぞれ、 $0.5 \leq v \leq 1.2$ 、 $0 \leq w \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq x \leq 1.2$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.5$ 、 $2.8 \leq z \leq 3.2$ を満たす数である)で表される組成

を有し、100℃以上の温度で負のゼーベック係数を有する複合酸化物。



(式中、 M^1 は、Na、K、Sr、Ca、Bi及びNdからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 M^2 は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co及びCuからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。式中の添字は、それぞれ、 $0.5 \leq v \leq 1.2$ 、 $0 \leq w \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq x \leq 1.2$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.5$ 、 $2.8 \leq z \leq 3.2$ を満たす数である)で表される組成を有し、100℃以上の温度で10mΩcm以下の電気抵抗率を有する複合酸化物。

3. 上記項1に記載の複合酸化物からなるn型熱電変換材料。

4. 上記項2に記載の複合酸化物からなるn型熱電変換材料。

5. 上記項3に記載のn型熱電変換材料を含む熱電発電モジュール。

6. 上記項4に記載のn型熱電変換材料を含む熱電発電モジュール。

本発明の複合酸化物は、組成式： $\text{La}_{\text{v}} \text{M}^1_{\text{w}} \text{Ni} \text{M}^2_{\text{x}} \text{O}_{\text{y z}}$ で表される組成を有するものである。

[0011] 上記組成式において、 M^1 は、Na、K、Sr、Ca、Bi及びNdからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 M^2 は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co及びCuからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。また、式中の添字は、それぞれ、 $0.5 \leq v \leq 1.2$ 、 $0 \leq w \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq x \leq 1.2$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.5$ 、 $2.8 \leq z \leq 3.2$ を満足する数である。

[0012] 上記した複合酸化物は、負のゼーベック係数を有するものであり、該酸化物からなる材料の両端に温度差を生じさせた場合に、熱起電力により生じる電位は、高温側の方が低温側に比べて高くなり、n型熱電変換材料としての特性を示すものである。具体的には、上記複合酸化物は、100℃以上の温度において負のゼーベック係数を有するものである。

[0013] 更に、上記複合酸化物は、電気伝導性がよく、低い電気抵抗率を示し、100℃以上の温度において、10mΩcm以下の電気抵抗率である。

[0014] 上記した複合酸化物の中で、後述する実施例1で得られた複合酸化物のX線回折パターンを図1に示す。このX線回折パターンから、本発明の複合酸化物が、ペロブスカイト型の結晶構造を有することが認められる。

- [0015] 図2に、本発明の複合酸化物の結晶構造の模式図を示す。図2に示すように、該複合酸化物はペロブスカイト型の LaNiO_3 構造を有し、Laサイトは、無置換若しくはその一部が M^1 によって置換され、Niサイトの一部は M^2 によって置換されたものである。
- [0016] 本発明の複合酸化物の製造方法については、特に限定はなく、上記した組成を有する単結晶体又は多結晶体を製造できる方法であればよい。
- [0017] 例えば、フラックス法、ゾーンメルト法、引き上げ法、ガラス前駆体を経由するガラスアニール法等の単結晶製造法、固相反応法、ゾルゲル法等の粉末製造法、スパッタリング法、レーザーアブレーション法、ケミカル・ベーパー・デポジション法等の薄膜製造法等の公知の方法によって上記組成を有する結晶構造の複合酸化物を製造すればよい。
- [0018] これらの方法の中で、固相反応法による複合酸化物の製造方法について、より詳細に説明する。
- [0019] 上記した複合酸化物は、例えば、目的とする複合酸化物の元素成分比率と同様の元素成分比率となるように原料物質を混合し、焼成することによって製造することができる。
- [0020] 焼成温度及び焼成時間については、目的とする複合酸化物が形成される条件とすれば良く、特に限定されないが、例えば、700～1200℃程度の温度範囲において、10～40時間程度焼成すれば良い。尚、原料物質として炭酸塩や有機化合物等を用いる場合には、焼成する前に予め仮焼きして原料物質を分解させた後、焼成して目的の複合酸化物を形成することが好ましい。例えば、原料物質として炭酸塩を用いる場合には、700～900℃程度で10時間程度仮焼きした後、上記した条件で焼成すれば良い。焼成手段は特に限定されず、電気加熱炉、ガス加熱炉等任意の手段を採用できる。焼成雰囲気は、通常、酸素気流中、空気中等の酸化性雰囲気中とすればよいが、原料物質が十分量の酸素を含む場合には、例えば、不活性雰囲気中で焼成することも可能である。生成する複合酸化物中の酸素量は、焼成時の酸素分圧、焼成温度、焼成時間等により制御することができ、酸素分圧が高い程、上記一般式における酸素比率を高くすることができる。固相反応法で目的とする複合酸化物を作製するには、固相反応を効率よく進行させるために、原料粉末を加圧成形体

として焼成することが好ましい。この場合、得られた成形体を粉砕して必要な粒径の粉体とすればよい。

[0021] 原料物質としては、焼成により酸化物を形成し得るものであれば特に限定されず、金属単体、酸化物、各種化合物(炭酸塩等)等を使用できる。例えば、La源としては酸化ランタン(La_2O_3)、炭酸ランタン($\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$)、硝酸ランタン($\text{La}(\text{NO}_3)_3$)、塩化ランタン(LaCl_3)、水酸化ランタン($\text{La}(\text{OH})_3$)、アルコキシド化合物(トリメトキシランタン($\text{La}(\text{OCH}_3)_3$)、トリエトキシランタン($\text{La}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)、トリプロポキシランタン($\text{La}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$)等)のアルコキシド化合物を使用でき、Ni源としては、酸化ニッケル(NiO)、硝酸ニッケル($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$)、塩化ニッケル(NiCl_2)、水酸化ニッケル($\text{Ni}(\text{OH})_2$)、アルコキシド化合物(ジメトキシニッケル($\text{Ni}(\text{OCH}_3)_2$)、ジエトキシニッケル($\text{Ni}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)、ジプロポキシニッケル($\text{Ni}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$)等)等を使用できる。その他の元素についても同様に酸化物、塩化物、炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、アルコキシド化合物等を用いることができる。また本発明の複合酸化物の構成元素を二種以上含む化合物を使用してもよい。

[0022] また、原料物質を溶解した水溶液を出発原料として、同様の方法で目的とする複合酸化物を得ることができる。この場合、原料物質としては、硝酸塩などの水溶性の化合物を用いれば良く、金属成分のモル比が $\text{La}:\text{M}^1:\text{Ni}:\text{M}^2=0.5\sim1.2:0\sim0.5:0.5\sim1.2:0.01\sim0.5$ の範囲となるように原料物質を溶解して水溶液とし、例えば、アルミナるつぼ中でこの水溶液を加熱、攪拌して水を蒸発させた後、残渣を空气中で $600\sim800^\circ\text{C}$ 程度で10時間程度加熱して仮焼粉末とした後、上記した方法と同様にして焼成すればよい。

[0023] この様にして得られる本発明の複合酸化物は、 100°C 以上の温度で負のゼーベック係数を有し、且つ $10\text{m}\Omega\text{cm}$ 以下という非常に低い電気抵抗率を有するものであり、n型熱電変換材料として優れた熱電変換性能を発揮できる。更に、該複合酸化物は、耐熱性、化学的耐久性等が良好であって、毒性の少ない元素により構成されており、熱電変換材料として実用性の高いものである。

[0024] 本発明の複合酸化物は、上記した特性を利用して、空气中において高温で用いるn型熱電変換材料として有効に利用することができる。

- [0025] 本発明の複合酸化物からなる熱電変換材料をn型熱電変換素子として用いた熱電発電モジュールの一例の模式図を図3に示す。該熱電発電モジュールの構造は、公知の熱電発電モジュールと同様であり、高温部用基板1、低温部用基板2、p型熱電変換材料3、n型熱電変換材料4、電極5、導線6等により構成される熱電発電モジュールであり、本発明の複合酸化物はn型熱電変換材料として使用される。

発明の効果

- [0026] 本発明の複合酸化物は、負のゼーベック係数と低い電気抵抗率を有し、更に、耐熱性、化学的耐久性などにも優れた複合酸化物である。
- [0027] 該複合酸化物は、このような特性を利用して、従来の金属間化合物では不可能であった、高温の空气中で用いるn型熱電変換材料として有効に利用することができる。よって、該複合酸化物を熱電発電モジュールのn型熱電変換素子としてシステム中に組み込むことにより、これまで大気中に廃棄されていた熱エネルギーを有効に利用することが可能になる。

図面の簡単な説明

- [0028] [図1]図1は、実施例1で得られた複合酸化物のX線回折パターンを示す図面である。
- [図2]図2は、本発明の複合酸化物の結晶構造を模式的に示す図面である。
- [図3]図3は、本発明の複合酸化物を熱電変換材料として用いた熱電発電モジュールの模式図である。
- [図4]図4は、実施例1で得られた複合酸化物及び比較例の複合酸化物のゼーベック係数の温度依存性を示すグラフである。
- [図5]図5は、実施例1で得られた複合酸化物及び比較例の複合酸化物の電気抵抗率の温度依存性を示すグラフである。
- [図6]図6は、実施例1で得られた複合酸化物及び比較例の複合酸化物の出力因子の温度依存性を示すグラフである。

符号の説明

- [0029] 1 高温部用基板
2 低温部用基板

3 p型熱電変換材料

4 n型熱電変換材料

5 電極

6 導線

発明を実施するための最良の形態

[0030] 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

[0031] 実施例1

La源として硝酸ランタン($\text{La}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、Ni源として硝酸ニッケル($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、Cu源として硝酸銅($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)を用い、La:Ni:Cu(元素比)=1:0.8:0.2となる割合でこれらの原料を蒸留水に完全に溶解し、アルミナるつぼ中で十分に攪拌混合した後、水分を蒸発させて乾固した。次いで、電気炉を用いて、析出物を空气中で600℃で10時間焼成して、硝酸塩を分解した。その後、焼成物を粉碎し、加圧成形後、300ml/分の酸素気流中で1000℃で20時間加熱して複合酸化物を合成した。

[0032] 得られた複合酸化物は、 $\text{LaNi}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3.1}$ で表されるものであり、図1に示すX線回折パターンを示すものであった。

[0033] 得られた複合酸化物の100℃～700℃(373K～973K)におけるゼーベック係数(S)の温度依存性を示すグラフを図4に示す。図4から、この複合酸化物が、100℃(373K)以上の温度において負のゼーベック係数を有するものであり、高温側が高電位となるn型熱電変換材料であることが確認できた。図4には、比較例として、 LaNiO_3 についてのゼーベック係数の測定結果も示す。実施例1の複合酸化物のゼーベック係数と比較例の複合酸化物のゼーベック係数とを比較した場合に、実施例1の酸化物において顕著なゼーベック係数の増加は認められなかったが、後述する実施例では、置換元素の種類によっては明らかなゼーベック係数の増加が認められた。なお、以下の全ての実施例においても、ゼーベック係数は、100℃以上において、負の値であった。

[0034] また、該複合酸化物について、電気抵抗率(ρ)の温度依存性を示すグラフを図5に示す。図5から、該複合酸化物の電気抵抗率は、100～700℃(373K～973K)の

全ての範囲において、 $10\text{m}\Omega\text{cm}$ 以下という低い値であることが判る。図5には、比較例として、 LaNiO_3 についての電気抵抗率の測定結果も示す。実施例1の複合酸化物の電気抵抗率と比較例の複合酸化物の電気抵抗率とを比較した場合に、実施例1の複合酸化物において明らかな電気抵抗率の低下が認められた。

[0035] なお、以下の全ての実施例においても、 $100\sim 700^\circ\text{C}$ ($373\text{K}\sim 973\text{K}$) の全ての範囲で電気抵抗率が $10\text{m}\Omega\text{cm}$ 以下であった。

[0036] また、実施例1と比較例の複合酸化物について、出力因子(S^2/ρ)の温度依存性を示すグラフを図6に示す。図6から明らかなように、実施例1の複合酸化物は、比較例の複合酸化物(LaNiO_3)と比べて高い出力因子を有するものであった。後述する全ての実施例の複合酸化物についても、比較例の複合酸化物(LaNiO_3)と比べて高い出力因子を示した。

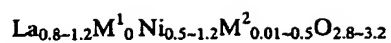
[0037] 実施例2～380

下記表1～表19に示す元素比となるように原料物質を溶解した水溶液を用いて、実施例1と同様にして複合酸化物を作製した。

[0038] 焼成温度及び焼成時間については、目的とする酸化物が生成するように適宜変更した。

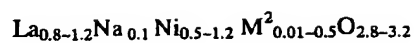
[0039] 下記表1～表19に、得られた複合酸化物における元素比、 700°C におけるゼーベック係数、 700°C における電気抵抗率、及び 700°C における出力因子を示す。

[0040] [表1]



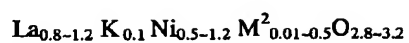
| No. | M ² | La: Ni: M ² : O | ゼーベック係数 973K(700°C) (μVK^{-1}) | 電気抵抗率 973K(700°C) ($\text{m}\Omega\text{ cm}$) | 出力因子 973K(700°C) ($10^{-5}\text{ W/K}^2\text{m}$) |
|-----|----------------|----------------------------|---|--|---|
| 1 | Cu | 1.0 : 0.8 : 0.2 : 3.1 | -29 | 1.1 | 7.6 |
| 2 | Cu | 1.0 : 1.2 : 0.01 : 3.1 | -25 | 1.2 | 5.20 |
| 3 | Cu | 1.0 : 0.9 : 0.1 : 3.0 | -28 | 1.0 | 7.8 |
| 4 | Cu | 1.2 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -31 | 0.9 | 10.6 |
| 5 | Ti | 1.0 : 1.2 : 0.01 : 3.1 | -32 | 1.4 | 7.3 |
| 6 | Ti | 1.0 : 0.9 : 0.1 : 3.2 | -29 | 1.9 | 4.4 |
| 7 | V | 1.0 : 1.2 : 0.01 : 3.0 | -28 | 1.5 | 5.2 |
| 8 | V | 1.0 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -25 | 2.4 | 2.6 |
| 9 | Cr | 1.0 : 1.2 : 0.01 : 2.9 | -32 | 1.8 | 5.7 |
| 10 | Cr | 1.0 : 0.9 : 0.1 : 3.2 | -35 | 2.0 | 6.1 |
| 11 | Mn | 1.0 : 1.2 : 0.01 : 3.0 | -29 | 1.0 | 8.4 |
| 12 | Mn | 1.0 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -32 | 1.4 | 7.3 |
| 13 | Mn | 0.8 : 0.8 : 0.2 : 3.2 | -31 | 1.8 | 5.3 |
| 14 | Mn | 1.2 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -28 | 2.2 | 3.6 |
| 15 | Fe | 1.0 : 1.2 : 0.01 : 2.9 | -27 | 1.2 | 6.1 |
| 16 | Fe | 1.0 : 0.9 : 0.1 : 3.0 | -30 | 1.3 | 6.9 |
| 17 | Fe | 1.0 : 0.8 : 0.2 : 3.1 | -31 | 1.6 | 6.0 |
| 18 | Co | 1.0 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -27 | 1.2 | 6.1 |
| 19 | Co | 1.0 : 0.9 : 0.1 : 3.0 | -26 | 1.4 | 4.8 |
| 20 | Co | 1.0 : 0.8 : 0.2 : 3.1 | -29 | 2.0 | 4.2 |

[0041] [表2]



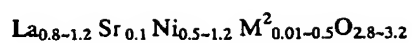
| No. | M ² | La: Ni: M ² : O | ゼーベック係数 973K(700°C) (μVK^{-1}) | 電気抵抗率 973K(700°C) ($\text{m}\Omega\text{ cm}$) | 出力因子 973K(700°C) ($10^{-5}\text{ W/K}^2\text{m}$) |
|-----|----------------|----------------------------|---|--|---|
| 21 | Cu | 1.2 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -29 | 1.1 | 7.6 |
| 22 | Cu | 0.9 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -31 | 1.3 | 7.4 |
| 23 | Cu | 0.8 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -27 | 1.2 | 6.1 |
| 24 | Cu | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -30 | 1.0 | 9.0 |
| 25 | Ti | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -27 | 1.5 | 4.9 |
| 26 | Ti | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -28 | 2.1 | 3.7 |
| 27 | V | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -25 | 1.2 | 5.2 |
| 28 | V | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -26 | 1.9 | 3.6 |
| 29 | Cr | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -31 | 1.5 | 6.4 |
| 30 | Cr | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -35 | 2.4 | 5.1 |
| 31 | Mn | 1.2 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -27 | 1.4 | 5.2 |
| 32 | Mn | 0.9 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -30 | 1.3 | 6.9 |
| 33 | Mn | 0.8 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -25 | 1.8 | 3.5 |
| 34 | Mn | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -28 | 1.2 | 6.5 |
| 35 | Fe | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -35 | 1.3 | 9.4 |
| 36 | Fe | 0.8 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -30 | 1.5 | 6.0 |
| 37 | Fe | 1.0 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -32 | 2.2 | 4.7 |
| 38 | Co | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -30 | 1.2 | 7.5 |
| 39 | Co | 0.8 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -29 | 1.0 | 8.4 |
| 40 | Co | 1.0 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -35 | 1.9 | 6.4 |

[0042] [表3]



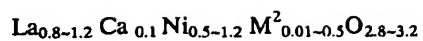
| No. | M ² | La: Ni: M ² : O | ゼーベック係数 973K(700°C) (μVK^{-1}) | 電気抵抗率 973K(700°C) ($\text{m}\Omega \text{ cm}$) | 出力因子 973K(700°C) ($10^{-5} \text{ W/K}^2\text{m}$) |
|-----|----------------|----------------------------|---|---|--|
| 41 | Cu | 1.2 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -28 | 1.0 | 7.8 |
| 42 | Cu | 0.9 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -30 | 0.9 | 10 |
| 43 | Cu | 0.8 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -32 | 1.1 | 9.3 |
| 44 | Cu | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -30 | 1.2 | 7.5 |
| 45 | Ti | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -29 | 1.8 | 4.7 |
| 46 | Ti | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -28 | 2.4 | 3.3 |
| 47 | V | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -27 | 1.5 | 4.9 |
| 48 | V | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -27 | 2.2 | 3.3 |
| 49 | Cr | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -29 | 1.3 | 6.5 |
| 50 | Cr | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -40 | 1.9 | 8.4 |
| 51 | Mn | 1.2 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -32 | 1.0 | 10.2 |
| 52 | Mn | 0.9 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -30 | 1.3 | 6.9 |
| 53 | Mn | 0.8 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -27 | 2.0 | 3.6 |
| 54 | Mn | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -29 | 1.7 | 4.9 |
| 55 | Fe | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -31 | 1.2 | 8.0 |
| 56 | Fe | 0.8 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -33 | 1.3 | 8.4 |
| 57 | Fe | 1.0 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -35 | 1.9 | 6.4 |
| 58 | Co | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -29 | 1.0 | 8.4 |
| 59 | Co | 0.8 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -28 | 1.1 | 7.1 |
| 60 | Co | 1.0 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -27 | 1.8 | 4.1 |

[0043] [表4]



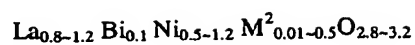
| No. | M ² | La: Ni: M ² : O | ゼーベック係数 973K(700°C) (μVK^{-1}) | 電気抵抗率 973K(700°C) ($\text{m}\Omega \text{ cm}$) | 出力因子 973K(700°C) ($10^{-5} \text{ W/K}^2 \text{ m}$) |
|-----|----------------|----------------------------|---|---|--|
| 61 | Cu | 1.2 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -28 | 1.1 | 7.1 |
| 62 | Cu | 0.9 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -30 | 1.0 | 9.0 |
| 63 | Cu | 0.8 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -29 | 1.2 | 7.0 |
| 64 | Cu | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -32 | 1.3 | 7.9 |
| 65 | Ti | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -30 | 1.7 | 5.3 |
| 66 | Ti | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -33 | 2.0 | 5.4 |
| 67 | V | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -30 | 1.4 | 6.4 |
| 68 | V | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -27 | 2.1 | 3.5 |
| 69 | Cr | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -35 | 1.4 | 8.8 |
| 70 | Cr | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -36 | 2.4 | 5.4 |
| 71 | Mn | 1.2 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -30 | 1.2 | 7.5 |
| 72 | Mn | 0.9 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -31 | 1.5 | 6.4 |
| 73 | Mn | 0.8 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -30 | 2.2 | 4.1 |
| 74 | Mn | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -30 | 1.2 | 7.5 |
| 75 | Fe | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -27 | 1.4 | 5.2 |
| 76 | Fe | 0.8 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -28 | 1.5 | 5.2 |
| 77 | Fe | 1.0 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -26 | 2.4 | 2.8 |
| 78 | Co | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -27 | 1.2 | 6.1 |
| 79 | Co | 0.8 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -26 | 1.3 | 5.2 |
| 80 | Co | 1.0 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -25 | 1.9 | 3.3 |

[0044] [表5]



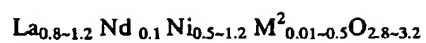
| No. | M ² | La: Ni: M ² : O | ゼーベック係数 973K(700°C) (μVK^{-1}) | 電気抵抗率 973K(700°C) ($\text{m}\Omega \text{ cm}$) | 出力因子 973K(700°C) ($10^{-5} \text{ W/K}^2\text{m}$) |
|-----|----------------|----------------------------|---|---|--|
| 81 | Cu | 1.2 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -31 | 1.2 | 8.0 |
| 82 | Cu | 0.9 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -30 | 1.3 | 6.9 |
| 83 | Cu | 0.8 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -32 | 1.2 | 8.5 |
| 84 | Cu | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -30 | 1.1 | 8.2 |
| 85 | Ti | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -27 | 1.5 | 4.9 |
| 86 | Ti | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -29 | 2.5 | 3.4 |
| 87 | V | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -30 | 1.6 | 5.6 |
| 88 | V | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -31 | 2.3 | 4.2 |
| 89 | Cr | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -40 | 1.8 | 8.9 |
| 90 | Cr | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -42 | 2.1 | 8.4 |
| 91 | Mn | 1.2 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -30 | 1.2 | 7.5 |
| 92 | Mn | 0.9 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -31 | 1.3 | 7.4 |
| 93 | Mn | 0.8 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -33 | 1.5 | 7.3 |
| 94 | Mn | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -32 | 1.1 | 9.3 |
| 95 | Fe | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -30 | 1.4 | 6.4 |
| 96 | Fe | 0.8 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -27 | 1.5 | 4.9 |
| 97 | Fe | 1.0 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -28 | 2.4 | 3.3 |
| 98 | Co | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -27 | 1.2 | 6.1 |
| 99 | Co | 0.8 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -25 | 1.1 | 5.7 |
| 100 | Co | 1.0 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -26 | 1.9 | 3.6 |

[0045] [表6]



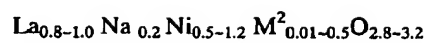
| No. | M ² | La: Ni: M ² : O | ゼーベック係数 973K(700°C) (μVK^{-1}) | 電気抵抗率 973K(700°C) ($\text{m}\Omega \text{ cm}$) | 出力因子 973K(700°C) ($10^{-5} \text{ W/K}^2\text{m}$) |
|-----|----------------|----------------------------|---|---|--|
| 101 | Cu | 1.2 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -33 | 1.0 | 10.9 |
| 102 | Cu | 0.9 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -32 | 0.9 | 11.4 |
| 103 | Cu | 0.8 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -30 | 1.1 | 8.2 |
| 104 | Cu | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -29 | 0.8 | 10.5 |
| 105 | Ti | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -30 | 1.3 | 6.9 |
| 106 | Ti | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -31 | 1.5 | 6.4 |
| 107 | V | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -27 | 1.6 | 4.6 |
| 108 | V | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -26 | 1.7 | 4.0 |
| 109 | Cr | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -35 | 1.8 | 6.8 |
| 110 | Cr | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -37 | 2.0 | 6.8 |
| 111 | Mn | 1.2 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -29 | 1.3 | 6.5 |
| 112 | Mn | 0.9 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -28 | 1.5 | 5.3 |
| 113 | Mn | 0.8 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -29 | 1.7 | 4.9 |
| 114 | Mn | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -30 | 1.4 | 6.4 |
| 115 | Fe | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -31 | 1.2 | 8.0 |
| 116 | Fe | 0.8 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -33 | 1.5 | 7.3 |
| 117 | Fe | 1.0 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -34 | 1.7 | 6.8 |
| 118 | Co | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -30 | 1.2 | 7.5 |
| 119 | Co | 0.8 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -27 | 1.3 | 5.6 |
| 120 | Co | 1.0 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -29 | 1.6 | 5.3 |

[0046] [表7]



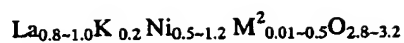
| No. | M ² | La: Ni: M ² : O | ゼーベック係数 973K(700°C) (μVK^{-1}) | 電気抵抗率 973K(700°C) ($\text{m}\Omega \text{ cm}$) | 出力因子 973K(700°C) ($10^{-5} \text{ W/K}^2\text{m}$) |
|-----|----------------|----------------------------|---|---|--|
| 121 | Cu | 1.2 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -29 | 1.3 | 6.5 |
| 122 | Cu | 0.9 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -30 | 1.5 | 6.0 |
| 123 | Cu | 0.8 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -27 | 1.4 | 5.2 |
| 124 | Cu | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -28 | 1.4 | 5.6 |
| 125 | Ti | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -26 | 1.8 | 3.8 |
| 126 | Ti | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -26 | 2.1 | 3.2 |
| 127 | V | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -25 | 1.5 | 4.2 |
| 128 | V | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -27 | 1.9 | 3.8 |
| 129 | Cr | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -30 | 1.3 | 6.9 |
| 130 | Cr | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -35 | 2.0 | 6.1 |
| 131 | Mn | 1.2 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -27 | 1.5 | 4.9 |
| 132 | Mn | 0.9 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -29 | 1.6 | 5.3 |
| 133 | Mn | 0.8 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -31 | 2.1 | 4.6 |
| 134 | Mn | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -33 | 1.7 | 6.40 |
| 135 | Fe | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -30 | 1.4 | 6.4 |
| 136 | Fe | 0.8 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -27 | 1.8 | 4.1 |
| 137 | Fe | 1.0 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -29 | 2.4 | 3.5 |
| 138 | Co | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -31 | 1.7 | 5.7 |
| 139 | Co | 0.8 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -29 | 1.8 | 4.7 |
| 140 | Co | 1.0 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -35 | 2.4 | 5.1 |

[0047] [表8]



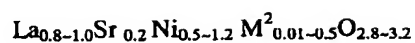
| No. | M ² | La: Ni: M ² : O | ゼーベック係数 973K(700°C) (μVK^{-1}) | 電気抵抗率 973K(700°C) ($\text{m}\Omega \text{ cm}$) | 出力因子 973K(700°C) ($10^{-5} \text{ W/K}^2\text{m}$) |
|-----|----------------|----------------------------|---|---|--|
| 141 | Cu | 1.0 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -27 | 2.0 | 3.6 |
| 142 | Cu | 0.9 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -30 | 2.3 | 3.9 |
| 143 | Cu | 0.8 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -27 | 2.5 | 2.9 |
| 144 | Cu | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -28 | 2.6 | 3.0 |
| 145 | Ti | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -25 | 3.0 | 2.1 |
| 146 | Ti | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -26 | 3.5 | 1.9 |
| 147 | V | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -27 | 3.0 | 2.4 |
| 148 | V | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -30 | 3.6 | 2.5 |
| 149 | Cr | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -37 | 3.2 | 4.3 |
| 150 | Cr | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -38 | 3.7 | 3.9 |
| 151 | Mn | 1.0 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -27 | 3.0 | 2.4 |
| 152 | Mn | 0.9 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -25 | 3.5 | 1.8 |
| 153 | Mn | 0.8 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -26 | 3.6 | 1.9 |
| 154 | Mn | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -24 | 3.8 | 1.5 |
| 155 | Fe | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -30 | 4.0 | 2.3 |
| 156 | Fe | 0.8 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -31 | 4.2 | 2.3 |
| 157 | Fe | 1.0 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -32 | 4.1 | 2.5 |
| 158 | Co | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -33 | 3.8 | 2.9 |
| 159 | Co | 0.8 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -32 | 3.5 | 2.9 |
| 160 | Co | 1.0 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -30 | 3.6 | 2.5 |

[0048] [表9]



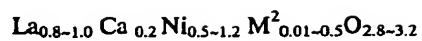
| No. | M ² | La: Ni: M ² : O | ゼーベック係数 973K(700°C) (μVK^{-1}) | 電気抵抗率 973K(700°C) ($\text{m}\Omega\text{ cm}$) | 出力因子 973K(700°C) ($10^{-5}\text{ W/K}^2\text{ m}$) |
|-----|----------------|----------------------------|---|--|--|
| 161 | Cu | 1.0 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -34 | 2.1 | 5.5 |
| 162 | Cu | 0.9 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -30 | 3.0 | 3.0 |
| 163 | Cu | 0.8 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -29 | 3.5 | 2.4 |
| 164 | Cu | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -29 | 2.7 | 3.1 |
| 165 | Ti | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -27 | 2.4 | 3.0 |
| 166 | Ti | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -28 | 3.6 | 2.2 |
| 167 | V | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -30 | 2.9 | 3.1 |
| 168 | V | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -35 | 3.8 | 3.2 |
| 169 | Cr | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -39 | 2.5 | 6.1 |
| 170 | Cr | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -25 | 3.2 | 2.0 |
| 171 | Mn | 1.0 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -30 | 2.7 | 3.3 |
| 172 | Mn | 0.9 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -32 | 2.6 | 3.9 |
| 173 | Mn | 0.8 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -33 | 3.9 | 2.8 |
| 174 | Mn | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -35 | 2.7 | 4.5 |
| 175 | Fe | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -29 | 2.3 | 3.7 |
| 176 | Fe | 0.8 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -28 | 2.5 | 3.1 |
| 177 | Fe | 1.0 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -32 | 3.9 | 2.6 |
| 178 | Co | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -29 | 2.7 | 3.1 |
| 179 | Co | 0.8 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -30 | 2.4 | 3.8 |
| 180 | Co | 1.0 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -29 | 3.8 | 2.2 |

[0049] [表10]



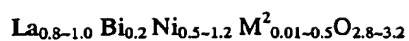
| No. | M ² | La: Ni: M ² : O | ゼーベック係数 973K(700°C) (μVK^{-1}) | 電気抵抗率 973K(700°C) ($\text{m}\Omega\text{ cm}$) | 出力因子 973K(700°C) ($10^{-5}\text{ W/K}^2\text{m}$) |
|-----|----------------|----------------------------|---|--|---|
| 181 | Cu | 1.0 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -29 | 2.4 | 3.5 |
| 182 | Cu | 0.9 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -31 | 3.6 | 2.7 |
| 183 | Cu | 0.8 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -27 | 3.9 | 1.9 |
| 184 | Cu | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -26 | 2.8 | 2.4 |
| 185 | Ti | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -28 | 2.7 | 2.9 |
| 186 | Ti | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -30 | 3.4 | 2.6 |
| 187 | V | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -25 | 3.0 | 2.1 |
| 188 | V | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -32 | 3.6 | 2.8 |
| 189 | Cr | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -30 | 2.9 | 3.1 |
| 190 | Cr | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -38 | 3.2 | 4.5 |
| 191 | Mn | 1.0 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -27 | 2.7 | 2.7 |
| 192 | Mn | 0.9 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -20 | 3.0 | 1.3 |
| 193 | Mn | 0.8 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -29 | 3.7 | 2.3 |
| 194 | Mn | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -30 | 3.2 | 2.8 |
| 195 | Fe | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -27 | 3.0 | 2.4 |
| 196 | Fe | 0.8 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -24 | 3.4 | 1.7 |
| 197 | Fe | 1.0 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -31 | 3.8 | 2.5 |
| 198 | Co | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -27 | 2.7 | 2.7 |
| 199 | Co | 0.8 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -28 | 3.0 | 2.6 |
| 200 | Co | 1.0 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -30 | 3.9 | 2.3 |

[0050] [表11]



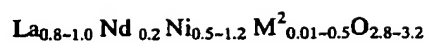
| No. | M ² | La: Ni: M ² : O | ゼーベック係数 973K(700°C) (μVK^{-1}) | 電気抵抗率 973K(700°C) ($\text{m}\Omega \text{ cm}$) | 出力因子 973K(700°C) ($10^{-5} \text{ W/K}^2\text{m}$) |
|-----|----------------|----------------------------|---|---|--|
| 201 | Cu | 1.0 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -29 | 2.1 | 4.0 |
| 202 | Cu | 0.9 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -30 | 3.2 | 2.8 |
| 203 | Cu | 0.8 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -27 | 4.0 | 1.8 |
| 204 | Cu | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -29 | 2.1 | 4.0 |
| 205 | Ti | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -31 | 2.0 | 4.8 |
| 206 | Ti | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -29 | 3.9 | 2.2 |
| 207 | V | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -30 | 3.2 | 2.8 |
| 208 | V | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -32 | 3.7 | 2.8 |
| 209 | Cr | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -29 | 3.0 | 2.8 |
| 200 | Cr | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -39 | 3.8 | 4.0 |
| 211 | Mn | 1.0 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -29 | 2.7 | 3.1 |
| 212 | Mn | 0.9 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -30 | 3.5 | 2.6 |
| 213 | Mn | 0.8 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -33 | 3.9 | 2.8 |
| 214 | Mn | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -30 | 3.0 | 3.0 |
| 215 | Fe | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -27 | 3.1 | 2.4 |
| 216 | Fe | 0.8 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -28 | 3.4 | 2.3 |
| 217 | Fe | 1.0 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -33 | 3.8 | 2.9 |
| 218 | Co | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -25 | 2.7 | 2.3 |
| 219 | Co | 0.8 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -29 | 3.0 | 2.8 |
| 220 | Co | 1.0 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -31 | 3.9 | 2.5 |

[0051] [表12]



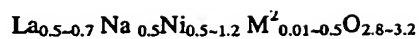
| No. | M ² | La: Ni: M ² : O | ゼーベック係数 973K(700°C) (μVK^{-1}) | 電気抵抗率 973K(700°C) ($\text{m}\Omega \text{ cm}$) | 出力因子 973K(700°C) ($10^{-5} \text{ W/K}^2 \text{ m}$) |
|-----|----------------|----------------------------|---|---|--|
| 221 | Cu | 1.0 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -28 | 2.1 | 3.7 |
| 222 | Cu | 0.9 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -30 | 2.5 | 3.6 |
| 223 | Cu | 0.8 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -37 | 3.0 | 4.6 |
| 224 | Cu | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -29 | 2.6 | 3.2 |
| 225 | Ti | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -27 | 3.2 | 2.3 |
| 226 | Ti | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -30 | 4.0 | 2.3 |
| 227 | V | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -31 | 3.1 | 3.1 |
| 228 | V | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -35 | 4.1 | 3.0 |
| 229 | Cr | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -29 | 3.7 | 2.3 |
| 230 | Cr | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -38 | 4.4 | 3.3 |
| 231 | Mn | 1.0 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -27 | 2.9 | 2.5 |
| 232 | Mn | 0.9 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -29 | 3.6 | 2.3 |
| 233 | Mn | 0.8 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -34 | 4.7 | 2.5 |
| 234 | Mn | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -29 | 3.3 | 2.5 |
| 235 | Fe | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -27 | 2.8 | 2.6 |
| 236 | Fe | 0.8 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -28 | 3.5 | 2.2 |
| 237 | Fe | 1.0 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -34 | 4.1 | 2.8 |
| 238 | Co | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -30 | 2.9 | 3.1 |
| 239 | Co | 0.8 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -35 | 3.0 | 4.1 |
| 240 | Co | 1.0 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -36 | 4.0 | 3.2 |

[0052] [表13]



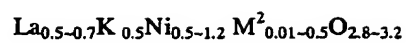
| No. | M ² | La: Ni: M ² : O | ゼーベック係数 973K(700°C) (μVK^{-1}) | 電気抵抗率 973K(700°C) ($\text{m}\Omega \text{ cm}$) | 出力因子 973K(700°C) ($10^{-5} \text{ W/K}^2\text{m}$) |
|-----|----------------|----------------------------|---|---|--|
| 241 | Cu | 1.0 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -29 | 1.9 | 4.4 |
| 242 | Cu | 0.9 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -31 | 2.2 | 4.4 |
| 243 | Cu | 0.8 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -33 | 3.1 | 3.5 |
| 244 | Cu | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -29 | 2.3 | 3.7 |
| 245 | Ti | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -28 | 2.2 | 3.6 |
| 246 | Ti | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -35 | 3.8 | 3.2 |
| 247 | V | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -27 | 2.1 | 3.5 |
| 248 | V | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -28 | 4.0 | 2.0 |
| 249 | Cr | 0.9 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -28 | 2.3 | 3.4 |
| 250 | Cr | 0.9 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -37 | 4.5 | 3.0 |
| 251 | Mn | 1.0 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -29 | 2.8 | 3.0 |
| 252 | Mn | 0.9 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -32 | 3.0 | 3.4 |
| 253 | Mn | 0.8 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -34 | 4.1 | 2.8 |
| 254 | Mn | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -30 | 3.0 | 3 |
| 255 | Fe | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -29 | 2.7 | 3.1 |
| 256 | Fe | 0.8 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -30 | 3.1 | 2.9 |
| 257 | Fe | 1.0 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -37 | 4.5 | 3.0 |
| 258 | Co | 0.9 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -27 | 2.7 | 2.7 |
| 259 | Co | 0.8 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -28 | 3.9 | 2.0 |
| 260 | Co | 1.0 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -31 | 4.6 | 2.1 |

[0053] [表14]



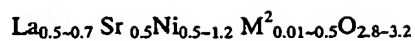
| No. | M ² | La: Ni: M ² : O | ゼーベック係数 973K(700°C) (μVK^{-1}) | 電気抵抗率 973K(700°C) ($\text{m}\Omega \text{ cm}$) | 出力因子 973K(700°C) ($10^{-5} \text{ W/K}^2\text{m}$) |
|-----|----------------|----------------------------|---|---|--|
| 261 | Cu | 0.7 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -30 | 3.0 | 3.0 |
| 262 | Cu | 0.6 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -37 | 4.2 | 3.3 |
| 263 | Cu | 0.5 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -37 | 5.0 | 2.7 |
| 264 | Cu | 0.6 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -27 | 3.9 | 1.9 |
| 265 | Ti | 0.6 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -26 | 3.6 | 1.9 |
| 266 | Ti | 0.6 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -37 | 5.4 | 2.5 |
| 267 | V | 0.6 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -29 | 3.7 | 2.3 |
| 268 | V | 0.6 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -38 | 5.5 | 2.6 |
| 269 | Cr | 0.6 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -29 | 3.4 | 2.5 |
| 270 | Cr | 0.6 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -36 | 5.0 | 2.6 |
| 271 | Mn | 0.7 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -25 | 3.8 | 1.6 |
| 272 | Mn | 0.6 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -28 | 2.9 | 2.7 |
| 273 | Mn | 0.5 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -34 | 5.4 | 2.1 |
| 274 | Mn | 0.6 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -30 | 3.2 | 2.8 |
| 275 | Fe | 0.6 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -27 | 3.0 | 2.4 |
| 276 | Fe | 0.5 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -30 | 3.9 | 2.3 |
| 277 | Fe | 0.7 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -32 | 5.4 | 1.9 |
| 278 | Co | 0.6 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -29 | 3.7 | 2.3 |
| 279 | Co | 0.5 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -33 | 4.2 | 2.6 |
| 280 | Co | 0.7 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -37 | 5.1 | 2.7 |

[0054] [表15]



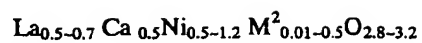
| No. | M ² | La: Ni: M ² : O | ゼーベック係数 973K(700°C) (μVK^{-1}) | 電気抵抗率 973K(700°C) ($\text{m}\Omega\text{ cm}$) | 出力因子 973K(700°C) ($10^{-5}\text{ W/K}^2\text{ m}$) |
|-----|----------------|----------------------------|---|--|--|
| 281 | Cu | 0.7 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -29 | 3.4 | 2.5 |
| 282 | Cu | 0.6 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -30 | 3.9 | 2.3 |
| 283 | Cu | 0.5 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -34 | 5.0 | 2.3 |
| 284 | Cu | 0.6 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -27 | 3.4 | 2.1 |
| 285 | Ti | 0.6 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -28 | 4.2 | 1.9 |
| 286 | Ti | 0.6 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -34 | 5.6 | 2.1 |
| 287 | V | 0.6 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -30 | 3.9 | 2.3 |
| 288 | V | 0.6 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -36 | 5.5 | 2.4 |
| 289 | Cr | 0.6 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -27 | 4.2 | 1.7 |
| 290 | Cr | 0.6 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -39 | 5.9 | 2.6 |
| 291 | Mn | 0.7 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -26 | 4.0 | 1.7 |
| 292 | Mn | 0.6 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -28 | 5.0 | 1.6 |
| 293 | Mn | 0.5 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -31 | 5.5 | 1.7 |
| 294 | Mn | 0.6 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -30 | 4.3 | 2.1 |
| 295 | Fe | 0.6 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -27 | 4.4 | 1.7 |
| 296 | Fe | 0.5 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -34 | 5.0 | 2.3 |
| 297 | Fe | 0.7 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -38 | 5.6 | 2.6 |
| 298 | Co | 0.6 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -29 | 4.3 | 2.0 |
| 299 | Co | 0.5 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -30 | 4.7 | 1.9 |
| 300 | Co | 0.7 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -40 | 5.4 | 3.0 |

[0055] [表16]



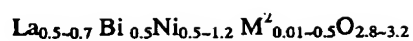
| No. | M ² | La: Ni: M ² : O | ゼーベック係数 973K(700°C) (μVK^{-1}) | 電気抵抗率 973K(700°C) ($\text{m}\Omega \text{ cm}$) | 出力因子 973K(700°C) ($10^{-5} \text{ W/K}^2\text{m}$) |
|-----|----------------|----------------------------|---|---|--|
| 301 | Cu | 0.7 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -27 | 4.1 | 1.8 |
| 302 | Cu | 0.6 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -30 | 4.2 | 2.1 |
| 303 | Cu | 0.5 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -27 | 5.1 | 1.4 |
| 303 | Cu | 0.6 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -29 | 4.0 | 2.1 |
| 305 | Ti | 0.6 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -30 | 3.9 | 2.3 |
| 306 | Ti | 0.6 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -34 | 5.7 | 2.0 |
| 307 | V | 0.6 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -29 | 4.2 | 2.0 |
| 308 | V | 0.6 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -32 | 5.5 | 1.9 |
| 309 | Cr | 0.6 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -31 | 5.0 | 1.9 |
| 310 | Cr | 0.6 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -38 | 5.9 | 2.4 |
| 311 | Mn | 0.7 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -27 | 3.8 | 1.9 |
| 312 | Mn | 0.6 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -26 | 4.2 | 1.6 |
| 313 | Mn | 0.5 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -28 | 5.6 | 1.4 |
| 314 | Mn | 0.6 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -27 | 4.7 | 1.6 |
| 315 | Fe | 0.6 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -29 | 3.9 | 2.2 |
| 316 | Fe | 0.5 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -30 | 4.4 | 2.0 |
| 317 | Fe | 0.7 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -39 | 5.9 | 2.6 |
| 318 | Co | 0.6 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -30 | 4.7 | 1.9 |
| 319 | Co | 0.5 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -29 | 5.0 | 1.7 |
| 320 | Co | 0.7 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -40 | 5.8 | 2.8 |

[0056] [表17]



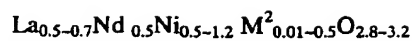
| No. | M ² | La: Ni: M ² : O | ゼーベック係数 973K(700°C) (μVK^{-1}) | 電気抵抗率 973K(700°C) ($\text{m}\Omega \text{ cm}$) | 出力因子 973K(700°C) ($10^{-5} \text{ W/K}^2 \text{ m}$) |
|-----|----------------|----------------------------|---|---|--|
| 321 | Cu | 0.7 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -27 | 4.1 | 1.8 |
| 322 | Cu | 0.6 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -28 | 4.5 | 1.7 |
| 323 | Cu | 0.5 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -30 | 5.5 | 1.6 |
| 324 | Cu | 0.6 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -30 | 3.9 | 2.3 |
| 325 | Ti | 0.6 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -27 | 4.3 | 1.7 |
| 326 | Ti | 0.6 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -29 | 5.1 | 1.6 |
| 327 | V | 0.6 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -26 | 4.2 | 1.6 |
| 328 | V | 0.6 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -32 | 6.0 | 1.7 |
| 329 | Cr | 0.6 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -27 | 3.9 | 1.9 |
| 330 | Cr | 0.6 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -34 | 5.9 | 2.0 |
| 331 | Mn | 0.7 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -27 | 3.7 | 2.0 |
| 332 | Mn | 0.6 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -29 | 4.4 | 1.9 |
| 333 | Mn | 0.5 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -35 | 5.7 | 2.1 |
| 334 | Mn | 0.6 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -28 | 3.9 | 2.0 |
| 335 | Fe | 0.6 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -30 | 4.3 | 2.1 |
| 336 | Fe | 0.5 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -29 | 5.2 | 1.6 |
| 337 | Fe | 0.7 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -33 | 5.9 | 1.8 |
| 338 | Co | 0.6 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -27 | 3.8 | 1.9 |
| 339 | Co | 0.5 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -30 | 4.2 | 2.1 |
| 340 | Co | 0.7 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -39 | 5.5 | 2.8 |

[0057] [表18]



| No. | M ² | La: Ni: M ² : O | ゼーベック係数 973K(700°C) (μVK ⁻¹) | 電気抵抗率 973K(700°C) (mΩ cm) | 出力因子 973K(700°C) (10 ⁻⁵ W/K ² m) |
|-----|----------------|----------------------------|--|-----------------------------------|--|
| 341 | Cu | 0.7 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -29 | 3.9 | 2.2 |
| 342 | Cu | 0.6 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -30 | 4.7 | 1.9 |
| 343 | Cu | 0.5 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -30 | 5.8 | 1.6 |
| 344 | Cu | 0.6 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -33 | 4.2 | 2.6 |
| 345 | Ti | 0.6 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -26 | 4.4 | 1.5 |
| 346 | Ti | 0.6 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -30 | 5.6 | 1.6 |
| 347 | V | 0.6 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -30 | 5.5 | 1.6 |
| 348 | V | 0.6 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -37 | 6.8 | 2.0 |
| 349 | Cr | 0.6 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -35 | 4.5 | 2.7 |
| 350 | Cr | 0.6 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -40 | 6.0 | 2.7 |
| 351 | Mn | 0.7 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -27 | 4.0 | 1.8 |
| 352 | Mn | 0.6 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -28 | 4.9 | 1.6 |
| 353 | Mn | 0.5 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -30 | 5.8 | 1.6 |
| 354 | Mn | 0.6 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -24 | 4.7 | 1.2 |
| 355 | Fe | 0.6 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -27 | 4.4 | 1.7 |
| 356 | Fe | 0.5 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -29 | 4.9 | 1.7 |
| 357 | Fe | 0.7 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -35 | 6.3 | 1.9 |
| 358 | Co | 0.6 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -27 | 4.5 | 1.6 |
| 359 | Co | 0.5 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -26 | 5.5 | 1.2 |
| 360 | Co | 0.7 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -39 | 6.3 | 2.4 |

[0058] [表19]

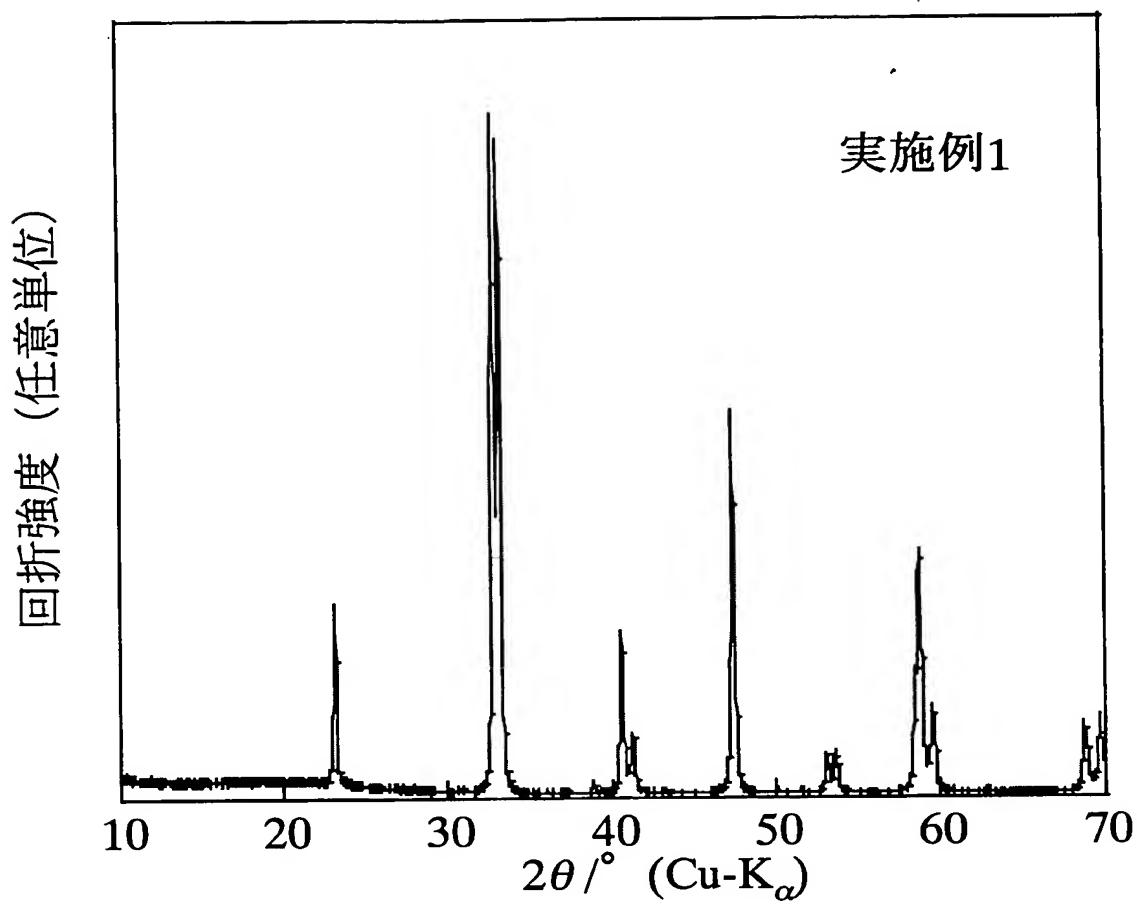


| No. | M ² | La: Ni: M ² : O | ゼーベック係数 973K(700°C) (μVK^{-1}) | 電気抵抗率 973K(700°C) ($\text{m}\Omega\text{ cm}$) | 出力因子 973K(700°C) ($10^{-5}\text{ W/K}^2\text{m}$) |
|-----|----------------|----------------------------|---|--|---|
| 361 | Cu | 0.7 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -29 | 3.8 | 2.2 |
| 362 | Cu | 0.6 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -32 | 4.2 | 2.4 |
| 363 | Cu | 0.5 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -34 | 5.5 | 2.1 |
| 364 | Cu | 0.6 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -27 | 3.9 | 1.9 |
| 365 | Ti | 0.6 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -30 | 4.0 | 2.3 |
| 366 | Ti | 0.6 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -27 | 4.3 | 1.7 |
| 367 | V | 0.6 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -32 | 4.0 | 2.6 |
| 368 | V | 0.6 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -29 | 5.5 | 1.5 |
| 369 | Cr | 0.6 : 0.8 : 0.1 : 3.1 | -34 | 4.5 | 2.6 |
| 370 | Cr | 0.6 : 0.6 : 0.5 : 3.0 | -40 | 6.5 | 2.5 |
| 371 | Mn | 0.7 : 1.2 : 0.01 : 3.2 | -37 | 4.2 | 3.3 |
| 372 | Mn | 0.6 : 0.8 : 0.2 : 3.0 | -42 | 4.5 | 3.9 |
| 373 | Mn | 0.5 : 0.5 : 0.5 : 2.8 | -45 | 5.9 | 3.4 |
| 374 | Mn | 0.6 : 0.9 : 0.1 : 2.9 | -29 | 4.0 | 2.1 |
| 375 | Fe | 0.6 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -28 | 4.2 | 1.9 |
| 376 | Fe | 0.5 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -32 | 3.9 | 2.6 |
| 377 | Fe | 0.7 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -45 | 5.6 | 3.6 |
| 378 | Co | 0.6 : 0.9 : 0.1 : 3.1 | -27 | 3.6 | 2.0 |
| 379 | Co | 0.5 : 0.8 : 0.2 : 2.9 | -38 | 5.0 | 2.9 |
| 380 | Co | 0.7 : 0.5 : 0.5 : 3.0 | -29 | 5.9 | 1.4 |

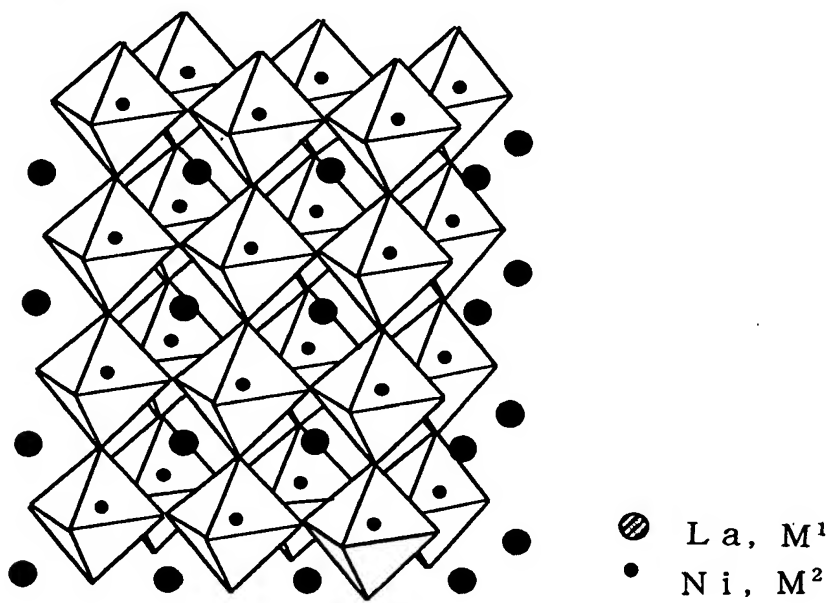
請求の範囲

- [1] 組成式： $\text{La}_v \text{M}^1_w \text{Ni}_x \text{M}^2_y \text{O}_z$
 (式中、 M^1 は、Na、K、Sr、Ca、Bi及びNdからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 M^2 は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co及びCuからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。式中の添字は、それぞれ、 $0.5 \leq v \leq 1.2$ 、 $0 \leq w \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq x \leq 1.2$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.5$ 、 $2.8 \leq z \leq 3.2$ を満たす数である)で表される組成を有し、 100°C 以上の温度で負のゼーベック係数を有する複合酸化物。
- [2] 組成式： $\text{La}_v \text{M}^1_w \text{Ni}_x \text{M}^2_y \text{O}_z$
 (式中、 M^1 は、Na、K、Sr、Ca、Bi及びNdからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 M^2 は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co及びCuからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。式中の添字は、それぞれ、 $0.5 \leq v \leq 1.2$ 、 $0 \leq w \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq x \leq 1.2$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.5$ 、 $2.8 \leq z \leq 3.2$ を満たす数である)で表される組成を有し、 100°C 以上の温度で $10\text{m}\Omega\text{cm}$ 以下の電気抵抗率を有する複合酸化物。
- [3] 請求項1に記載の複合酸化物からなるn型熱電変換材料。
- [4] 請求項2に記載の複合酸化物からなるn型熱電変換材料。
- [5] 請求項3に記載のn型熱電変換材料を含む熱電発電モジュール。
- [6] 請求項4に記載のn型熱電変換材料を含む熱電発電モジュール。

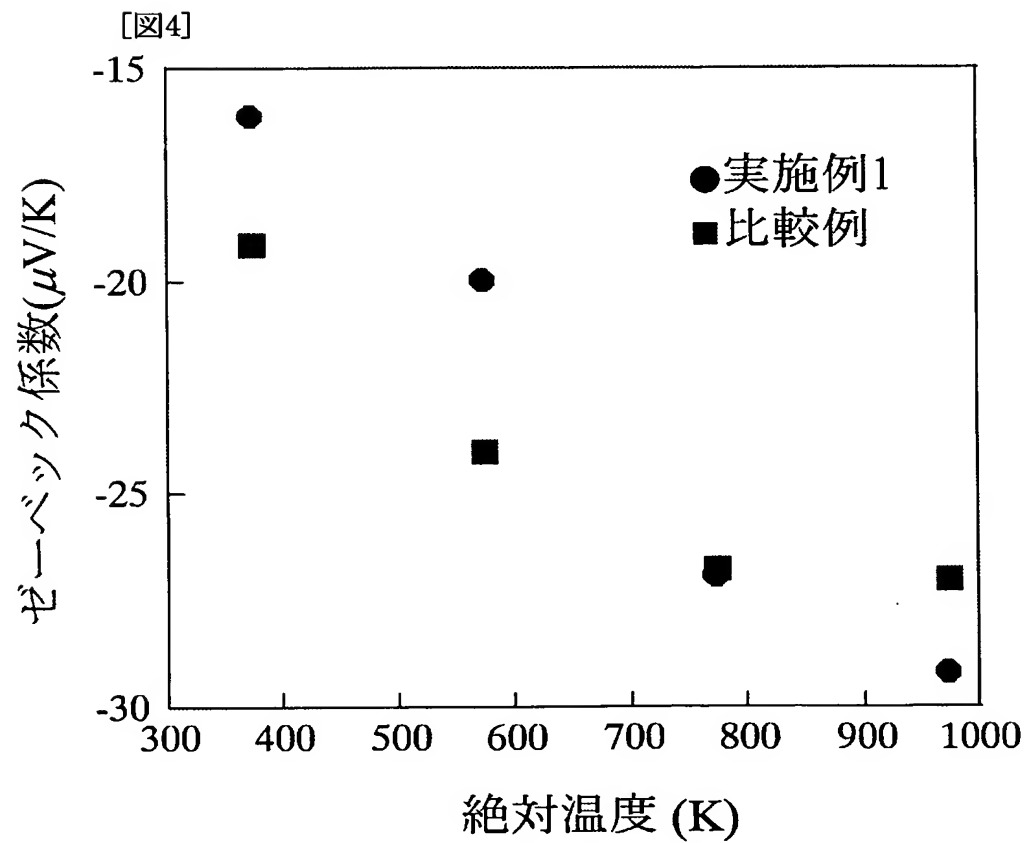
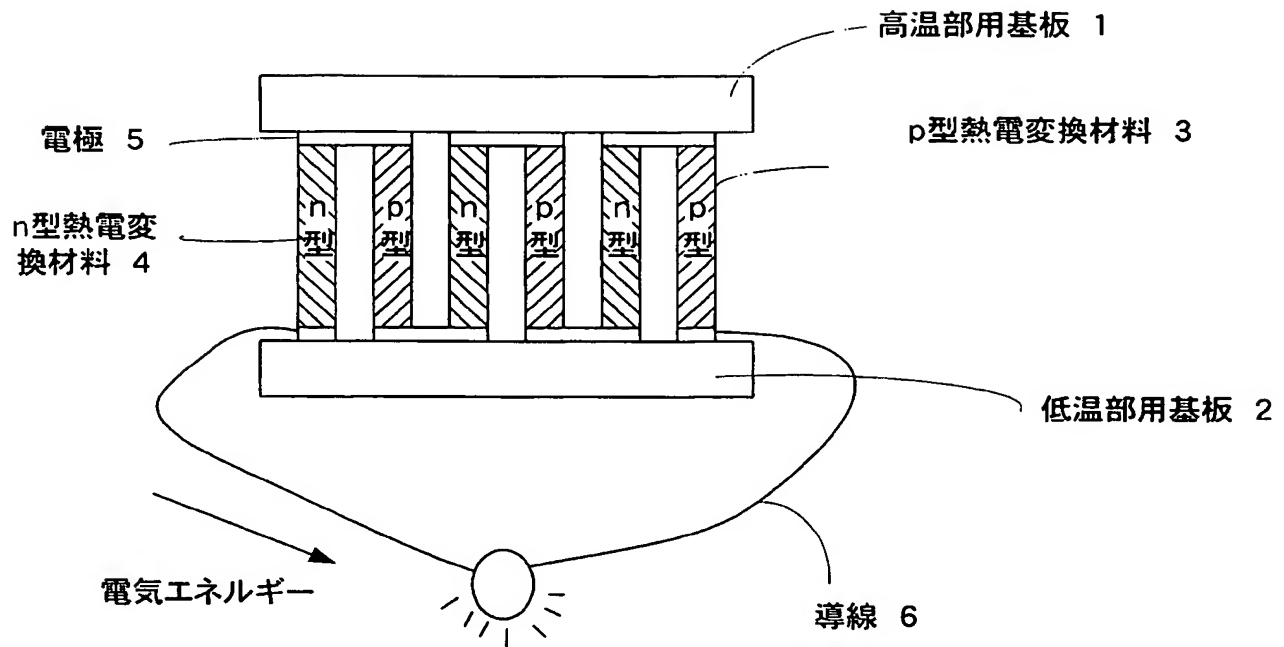
[図1]



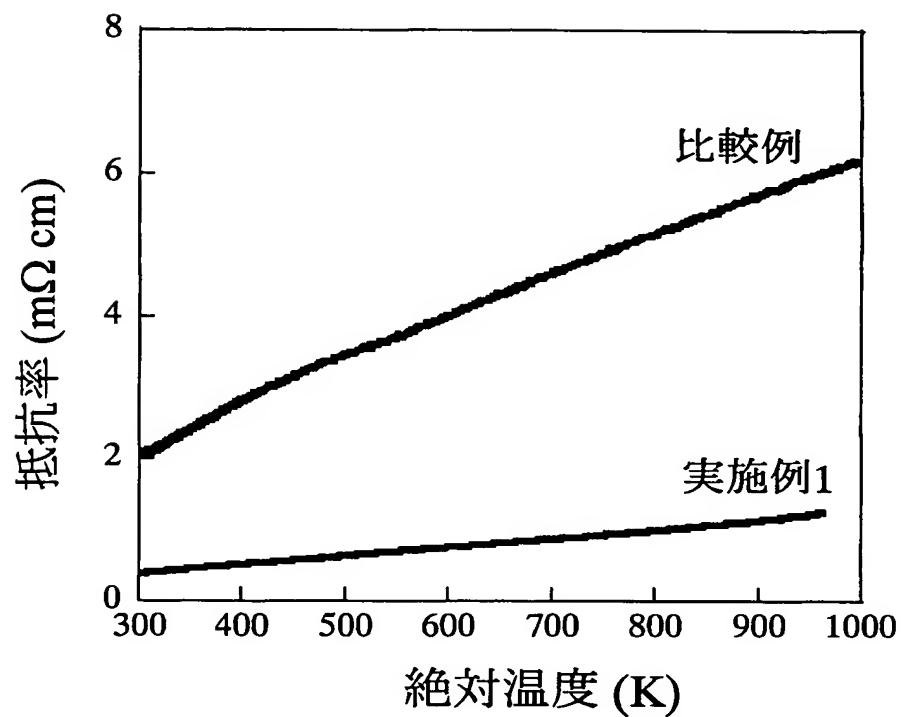
[図2]



[図3]



[図5]



[図6]

